

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

I. Yahagi  
1/29/04  
Q79511  
10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 2月24日

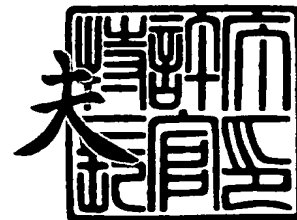
出願番号  
Application Number: 特願2003-045527  
[ST. 10/C]: [JP2003-045527]

出願人  
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

2003年11月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3091036

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155468

【提出日】 平成15年 2月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/515

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 矢作 公

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中山 亨

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100119471

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 榎本 雅之

    【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010238

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

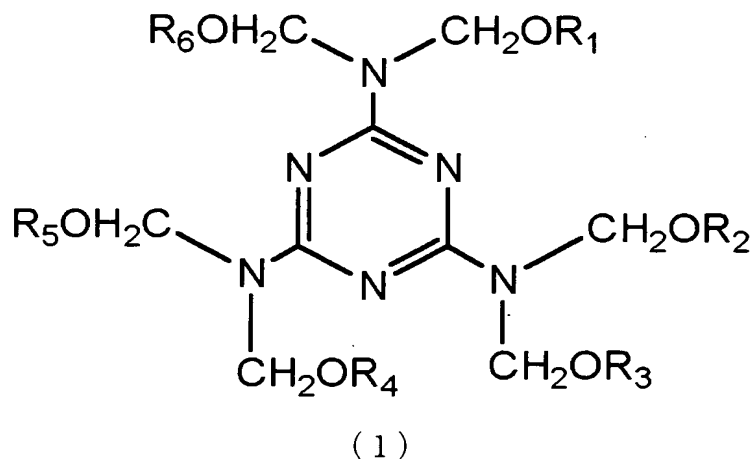
キノンジアジド化合物およびノボラック樹脂を含有してなるポジ型フォトレジスト組成物と、酸の作用によりノボラック樹脂と反応する化合物と、熱により酸を発生する化合物とを含有してなることを特徴とするポジ型感光性組成物。

【請求項 2】

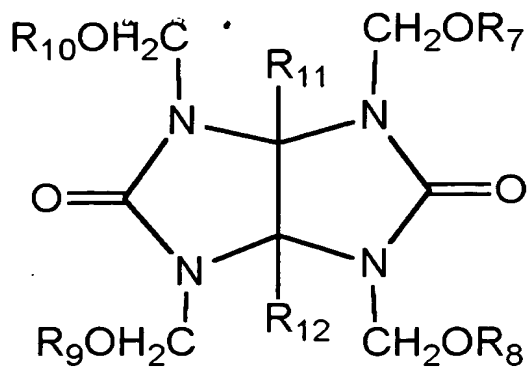
熱により酸を発生する化合物が、80℃～200℃で分解して酸を発生する化合物である請求項 1 記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 3】

酸の作用によりノボラック樹脂と反応する化合物が、下記式 (1) で示される化合物および下記式 (2) で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 または 2 記載のポジ型感光性組成物。



(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1～20の一価の有機基を表わす。)



(2)

(式中、 $R_7 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～20の一価の有機基を表わし、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1～20の一価の有機基を表わす。)

#### 【請求項4】

基板上に請求項1～3のいずれかに記載のポジ型感光性組成物を塗布して露光し、露光部を現像した後、未露光部を熱により硬化させることを特徴とする半導体用部材の製造方法。

#### 【請求項5】

基板上に請求項1～3のいずれかに記載のポジ型感光性組成物を塗布して露光し、露光部を現像した後、未露光部を熱により硬化させることを特徴とするディスプレイ用部材の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポジ型感光性組成物に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

携帯電話、モバイルなどの携帯機器に搭載される半導体デバイスには、高速化、多機能化、小型化が求められている。そのためウェハー状態でチップをパッケージングするウェハーレベルパッケージが検討されている。

ウェハーレベルパッケージでは、銅やアルミニウムなどからなる再配線層上に

形成された半田バンプを用いて、チップとウェハーとを、チップ、半田バンプ、再配線層、ウェハーの順になるように接合されるが、デバイスの信頼性を確保するため、再配線層とウェハーとの間に絶縁層が形成される。

該絶縁層としては、ノボラック樹脂とジアゾナフトキノン化合物を含有するポジ型感光性組成物を熱硬化させた絶縁層が知られているが（特許文献 1 参照）、熱硬化してパターン形成する際にパターンが変形し易いという問題があった。

#### 【0003】

##### 【特許文献 1】

特開 2000-138219

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、熱硬化してパターン形成する際にパターンの変形が少ない絶縁膜を与えるポジ型感光性組成物を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記したような問題を解決し得るポジ型感光性組成物を見い出すべく、鋭意検討を重ねた結果、キノンジアジド化合物およびノボラック樹脂を含有してなるポジ型フォトレジスト組成物と、酸の作用によりノボラック樹脂と反応する化合物と、熱により酸を発生する化合物とを含有してなるポジ型感光性組成物が、熱硬化してパターン形成する際にパターンの変形が少ない絶縁膜を与えることを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### 【0006】

即ち、本発明は、キノンジアジド化合物およびノボラック樹脂を含有してなるポジ型フォトレジスト組成物と、酸の作用によりノボラック樹脂と反応する化合物と、熱により酸を発生する化合物とを含有してなることを特徴とするポジ型感光性組成物を提供するものである。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明のポジ型感光性組成物は、キノンジアジド化合物およびノボラック樹脂を含有してなるポジ型フォトレジスト組成物と、酸の作用によりノボラック樹脂と反応する化合物と、熱により酸を発生する化合物とを含有してなる。

#### 【0008】

該ポジ型フォトレジスト組成物は、キノンジアジド化合物およびノボラック樹脂を含有してなる。

キノンジアジド化合物としては、例えば、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等の1, 2-ナフトキノンジアジド基を有するエステル化合物などが挙げられる。

上記のエステル化合物は、例えば、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライド等のナフトキノンジアジドスルホン酸ハロゲン化物とフェノール性水酸基を有する化合物とを弱アルカリの存在下で縮合反応させる公知の方法により製造することができる。

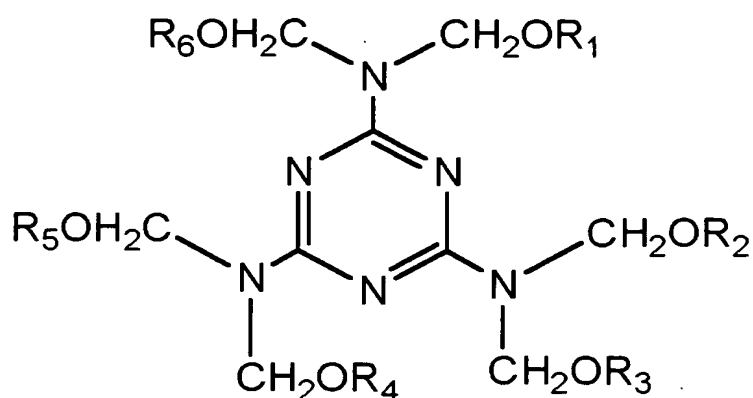
上記のフェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、4-(1'、2'、3'、4'、4'-a、9'-a-ヘキサヒドロ-6'-ヒドロキシ-5'-メチルスピロ[シクロヘキサン-1, 9'-キサンテン]-4'-a-イル)-2-メチルレゾルシノール、2、3、4、4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4、4'-メチレンビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3、6-ジメチルフェノール]などが挙げられる（特開平10-232493号参照）。

ノボラック樹脂としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、メタクレゾールノボラック樹脂、オルトクレゾールパラクレゾール共重合ノボラック樹脂等のクレゾールノボラック樹脂などが挙げられる。

該ポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて、光増感剤、界面活性剤などが含有されていてもよい。

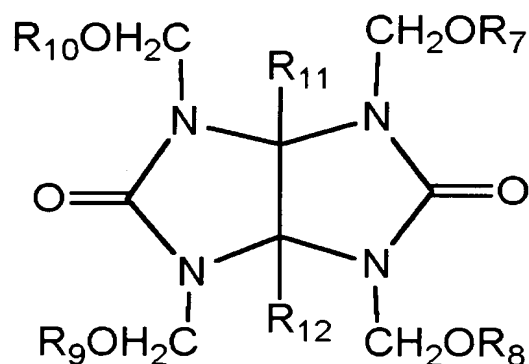
#### 【0009】

酸の作用によりノボラック樹脂と反応する化合物は、下記式（1）で示される化合物および下記式（2）で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。



(1)

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ は、それぞれ独立に、炭素数1～20の一価の有機基を表わす。



(2)

式中、 $\text{R}_7 \sim \text{R}_{10}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～20の一価の有機基を表わし、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1～20の一価の有機基を表わす。

## 【0010】

炭素数1～20の一価の有機基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば、炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の分岐状脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、アルキル基等で置換されていてもよい炭素数6～20の芳香族炭化水素基が挙げられ、炭素数1～6の直鎖状炭化水素基、炭素数3～6の分岐状炭化水素基、炭素数3～6の環状炭化水素基が好ましい。

炭素数 1 ~ 20 の直鎖状脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

炭素数 3 ~ 20 の分岐状脂肪族炭化水素基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基などが挙げられる。

炭素数 3 ~ 20 の環状脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

アルキル基等で置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、トリル基、キシリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基、トリメチルナフチル基、エテニルナフチル基、メチルアンスリル基、エチルアンスリル基などが挙げられる。

#### 【0011】

式 (1) で示される化合物としては、例えば、ヘキサキス (メトキシメチル) メラミン、ヘキサキス (エトキシメチル) メラミンなどが挙げられる。

式 (2) で示される化合物としては、例えば、1, 3, 4, 6-テトラキス (メトキシメチル) グリコルウレア、1, 3, 4, 6-テトラキス (エトキシメチル) グリコルウレア、1, 3, 4, 6-テトラキス (ブトキシメチル) グリコルウレアなどが挙げられる。

#### 【0012】

酸の作用によりノボラック樹脂と反応する化合物としては、上記化合物以外に、アルコキシメチル置換芳香族化合物、アセトキシメチル置換芳香族化合物、メチロール置換芳香族化合物などを用いることもできる。

アルコキシメチル置換芳香族化合物としては、1, 4-ジメトキシメチルベンゼン、1, 2-ジメトキシメチルベンゼン、1, 3-ジメトキシメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメトキシメチルベンゼン、1, 4-ジブトキシメチルベンゼン、1, 2-ジブトキシメチルベンゼン、1, 3-ジブトキシメチルベンゼン、1, 3, 5-トリブトキシメチルベンゼンなどが挙げられる。

アセトキシメチル置換芳香族化合物としては、1, 4-ジアセトキシメチルベ

ンゼン、1, 2-ジアセトキシメチルベンゼン、1, 3-ジアセトキシメチルベンゼン、1, 3, 5-トリアセトキシメチルベンゼンなどが挙げられる。

メチロール置換芳香族化合物としては、1, 4-ジメチロールベンゼン、1, 2-ジメチロールベンゼン、1, 3-ジメチロールベンゼン、1, 3, 5-トリメチロールベンゼンなどを挙げることができる。

#### 【0013】

酸の作用によりノボラック樹脂と反応する化合物の配合割合は、ポジ型フォトレジスト組成物に対して0.1～50重量%であることが好ましく、より好ましくは、0.5～30重量%である。配合割合が0.1重量%未満であるか、50重量%を超えると、硬化後の膜物性または現像時の露光部の溶解性などのパターン形成性に問題が生じる傾向がある。

#### 【0014】

熱により酸を発生する化合物としては、80℃～200℃で分解して酸を発生する化合物が好ましく、100℃～180℃で分解して酸を発生する化合物がより好ましく、100℃～150℃で分解して酸を発生する化合物が更に好ましい。

熱で酸を発生する化合物としては、例えば、スルホン酸エステル化合物などが挙げられる。

具体的には、みどり化学製MBZ-101、DPI-105、DPI-106、DPI-109、DPI-201、BI-105、MPI-103、MPI-105、MPI-106、MPI-109、BBI-106、BBI-109、BBI-110、TPS-105、TPS-109、MDS-105、MDS-205、BDS-109、NDS-105、NDS-155、NDS-159、DAM-101、DAM-102、DAM-103、DAM-105、DAM-201、DAM-301、DAM-401、MBZ-201、MBZ-301、DNB-101などが挙げられる。

#### 【0015】

次に、本発明のポジ型感光性組成物を用いて半導体用部材またはディスプレイ用部材を製造する方法について一例を挙げて説明する。

まず、基板上に、本発明のポジ型感光性組成物を全面または部分的に塗布する。塗布方法としては、例えば、バーコーター、ロールコーター、ダイコーター、スピンコーターなどの方法が挙げられる。

塗布後、必要に応じて、40℃～120℃で乾燥して、膜を形成する。形成された膜の一部分をクロムマスクなどを用いて覆い、その後、露光装置を用いて露光する。露光装置としては、例えば、プロキシミティ露光機などを挙げることができる。

大面積の露光を行う場合には、基板上に感光性組成物を塗布した後に、移動させながら露光を行うことによって、小さな露光面積の露光機で、大きな面積を露光することができる。露光に使用される光線としては、例えば、紫外線などが挙げられる。

露光後、露光部と未露光部の現像液に対する溶解度差を利用して、現像を行う。露光部は現像液に溶解することにより除去される。現像は、通常、浸漬法、スプレー法、ブラシ法などで行う。

用いられる現像液としては、有機アルカリ水溶液が挙げられる。

有機アルカリ水溶液としては、例えば、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、などが挙げられる。

有機アルカリ水溶液の濃度は、通常、0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%である。濃度が0.05重量%未満では可溶部の除去が困難となる傾向があり、5重量%を超えるとパターンが剥離したり、非可溶部を侵食させる傾向がある。

現像温度は、通常、15～50℃で行うことが工程管理上好ましい。

現像により形成されたパターンは、通常、ホットプレート上またはオープンなどで焼成される。焼成雰囲気は、空气中、窒素中などの雰囲気が挙げられ、焼成温度は、通常、100℃～300℃程度である。

#### 【0016】

このようにして、未露光部にポジ型感光性組成物の硬化物を形成することにより、チップスケールパッケージにおける再配線工程の絶縁膜などの半導体用部材、または液晶パネルにおける液晶化合物を注入する空間を確保するためのスペーサーなどのディスプレイ用部材を製造することができる。

#### 【0017】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明が実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。

### 【0018】

#### 実施例 1

キノンジアジド化合物およびメタクレゾールノボラック樹脂を含有するI線用スミレジストPFI-241（住友化学製）溶液（2-ヘプタノン溶液）5 gにヘキサメトキシメチルメラミンの29.4%プロピレングリコール1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液0.75 g、MBZ-101（みどり化学製）0.025 gを入れ、均一な溶液を調製した。

得られたレジスト溶液をスピナーを用いて、シリコンウェハー上に塗布し、80℃のホットプレート上でベークして4  $\mu\text{m}$ の膜を調製した。

階調マスク（オプトライン社製）を用いて、プロキシミティ露光機（大日本スクリーン製、MAP-1300）で露光した。照射露光量は、100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。露光後、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液で現像し、18  $\mu\text{m}$ のスリットパターンが得られた。その時のマスク幅は、6  $\mu\text{m}$ であった。

ホットプレート上、130℃で10分、150℃で10分、200℃で10分焼成することにより、18  $\mu\text{m}$ のスリットパターンが変形せずに得られた。

### 【0019】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、熱硬化してパターン形成する際にパターンの変形が少ない絶縁膜を与えるポジ型感光性組成物を提供することが可能となる。

【書類名】… 要約書

【要約】

【課題】

熱硬化してパターン形成する際にパターンの変形が少ない絶縁膜を与えるポジ型感光性組成物を提供する。

【解決手段】

[1] キノンジアジド化合物およびノボラック樹脂を含有してなるポジ型フォトリソレジスト組成物と、酸の作用によりノボラック樹脂と反応する化合物と、熱により酸を発生する化合物とを含有してなることを特徴とするポジ型感光性組成物。

[2] 基板上に [1] 記載のポジ型感光性組成物を塗布して露光し、露光部を現像した後、未露光部を熱により硬化させることを特徴とする半導体用部材またはディスプレイ用部材の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-045527

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1990年 8月28日  
新規登録

住 所  
氏 名

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
住友化学工業株式会社